

23

29

RESIN COMPOSITION FOR COATING AND RESIN COMPOSITION FOR COLOR FILTER PROTECTION FILM PRODUCED BY USING THE COMPOSITION

Patent number: JP6001944
Publication date: 1994-01-11
Inventor: URUNO MICHIO; KOBAYASHI AKIHIRO; TANGE YOSHIKO
Applicant: HITACHI CHEMICAL CO LTD
Classification:
- **international:** C09D163/00; C08G59/40; C08G59/42; G02B5/20; G02B5/20
- **european:**
Application number: JP19920159910 19920619
Priority number(s): JP19920159910 19920619

Report a data error here

Abstract of **JP6001944**

PURPOSE: To provide a coating resin composition having excellent smoothness, transparency, adhesivity, water-resistance, chemical resistance, heat-resistance, scratch resistance and low-temperature curability. **CONSTITUTION:** The objective coating resin composition contains (A) a copolymer resin produced by copolymerizing (1) an N-substituted maleimide and (2) acrylic acid or methacrylic acid, (B) an epoxy resin having ≥ 2 epoxy groups in the molecule, (C) a tertiary amine compound and, as necessary, (D) a polybasic carboxylic acid anhydride or a polybasic carboxylic acid.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-1944

(43)公開日 平成 6 年(1994) 1 月11日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 163/00	P J X	8830-4 J		
C 0 8 G 59/40	N K G	8416-4 J		
59/42	N H Y	8416-4 J		
G 0 2 B 5/20		7348-2K		
	1 0 1	7348-2K		

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平4-159910

(22)出願日 平成 4 年(1992) 6 月19日

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号

(72)発明者 宇留野 道生

千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成
工業株式会社五井工場内

(72)発明者 小林 明洋

千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成
工業株式会社五井工場内

(72)発明者 丹下 佳子

千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成
工業株式会社五井工場内

(74)代理人 弁理士 若林 邦彦

(54)【発明の名称】 コーティング用樹脂組成物およびこれを用いたカラーフィルタ保護膜用樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 平滑性、透明性、接着性、耐水性、耐薬品性、耐熱性、耐傷性に優れ、さらに低温硬化性に優れたコーティング用樹脂組成物を提供する。

【構成】 A、(1) N置換マレイミド、および
(2) アクリル酸またはメタクリル酸を共重合してなる共重合樹脂、

B、分子内にエポキシ基を 2 以上有するエポキシ樹脂

C、第三級アミン化合物ならびに

D、必要に応じて多価カルボン酸無水物または多価カルボン酸を含有してなるコーティング用樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 A、(1) N置換マレイミド、および
(2) アクリル酸またはメタクリル酸を共重合してなる
共重合樹脂、

B、分子内にエポキシ基を 2 以上有するエポキシ樹脂な
らびに

C、第三級アミン化合物を含有してなるコーティング用
樹脂組成物。

【請求項 2】 さらに、D、多価カルボン酸無水物およ
び多価カルボン酸からなる群より選ばれる少なくとも 1
種の化合物を含有してなる請求項 1 記載のコーティング
用樹脂組成物。

【請求項 3】 請求項 1 または請求項 2 記載のコーティ
ング用樹脂組成物を含有してなるカラーフィルタ保護膜
用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明は、コーティング用樹脂組
成物およびこれを用いたカラーフィルタ保護膜用樹脂組
成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 各種物品の表面の劣化や損傷を防止する
目的でコーティング膜を形成することがしばしば行われ
ている。このような、コーティング膜においては、平滑
な塗膜が得られること、基体との密着性が高いこと、強
靱であること、耐水性及び耐薬品性、耐溶剤性が優れて
いること、耐熱性及び耐光性が高く長期変質を起こ
さないこと等の性能が要求される。

【0003】 また、近年では液晶表示素子、太陽電池、
光ディスク等に用いられるコーティング膜として前述の
性能に加えて透明性等の要求される用途が増加してい
る。

【0004】 例えば、近年、カラーフィルタを内蔵した
カラー液晶表示素子が種々発表されている。このカラー
液晶表示素子の作製にあたっては、ガラス等の透明基板
上にカラーフィルタを設け、この上にインジウムチンオ
キシド (ITO) 等からなる無機薄膜を蒸着し、フォトリ
ソグラフィー法によってパターニングして透明電極を
形成した後、さらにこの上に液晶を配置する方法が主流
となりつつある。この場合、カラーフィルタには、この
上に ITO を蒸着して、フォトリソグラフィー法で透明
電極を形成するプロセスに耐え得るだけの耐熱性、耐薬
品性が備わっていないため、ITO を蒸着する前にカラ
ーフィルタ上に保護膜を形成しておく必要がある。

【0005】 このカラーフィルタ保護膜に要求される特
性としては、耐熱性、耐薬品性の他にガラス基板やカラ
ーフィルタとの密着性、コーティング性、透明性、耐傷
性等があげられる。このうち耐熱性は、保護膜上に ITO
等の透明電極を蒸着によって形成する際に、保護膜表

で安定であることが必要である。

【0006】 このような耐熱性、耐薬品性等に優れたコー
ティング用材料としては、特開昭 58-196506
号公報や特開昭 62-119501 号公報記載のアクリ
ル系樹脂、特開昭 60-216307 号公報記載のポリ
グリシジルメタクリレート系樹脂、特開昭 63-131
103 号公報記載のメラミン樹脂、エポキシ樹脂、そ
他ポリイミド樹脂等が提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来提
案されている材料ではそれぞれ欠点があり、全ての要求
特性を満足するバランスのとれた材料は無い。

【0008】 例えば、アクリル系樹脂では耐熱性が不
十分であり、ITO 等の蒸着時に膜の表面にシワやクラッ
クを生じるといった問題がある。

【0009】 ポリグリシジルメタクリレート系樹脂で
は、ガラス基板等との密着性が不十分であり、液晶素子
組立てプロセス中にハガレを生じたり、カラーフィル
タ層に薬品等が侵入することを十分に阻止することがで
きない。

【0010】 メラミン樹脂は、比較的耐熱性は高いもの
のガラス基板やカラーフィルタとの密着性が極端に悪
く、基板やフィルタ上でハジキを生じ易い。

【0011】 エポキシ樹脂は密着性の良いものは、耐熱
性が不十分であり、耐熱性の高いものは密着性やコー
ティング性が劣るため要求特性のバランスをとることが
できない。またポリイミド樹脂は、透明性が不十分な上
に、ワニスの保存安定性に欠ける点や、カラーフィル
タを浸すような溶剤しか使用できないというような問題
点がある。

【0012】 本発明の目的は上記従来材料の欠点を解決
し耐熱性、耐薬品性、密着性、コーティング性、透明
性、耐傷性等の全ての要求特性を満足し得るバランスの
とれた新規なコーティング用樹脂組成物であって低温硬
化が可能なものおよびこれを用いたカラーフィルタ保護
膜用樹脂組成物を提供するものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】 本発明におけるコーティ
ング用樹脂組成物は、

A、(1) N置換マレイミド、および(2) アクリル酸
またはメタクリル酸を共重合してなる共重合樹脂、
B、分子内にエポキシ基を 2 以上有するエポキシ樹脂な
らびに

C、第三級アミン化合物を含有してなるものである。こ
のコーティング用樹脂組成物は、特にカラーフィルタ保
護膜用樹脂組成物に適している。

【0014】 本発明における A 成分である共重合樹脂を
構成するモノマー成分としての N置換マレイミドとして
は、公知のものが使用できるが、Nメチルマレイミド、

マレイミド等のNアルキル基置換マレイミド、Nシクロヘキシルマレイミド等のNシクロアルキル基置換マレイミド、NフェニルマレイミドおよびNアルキル基置換フェニルマレイミドからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を使用することが、耐熱性および基材との密着性の観点から好ましい。これらのうちでもNシクロヘキシルマレイミドおよびNフェニルマレイミドが特に好ましい。A成分である共重合樹脂中における

【0015】アクリル酸またはメタクリル酸を使用する際、これらを併用してもよい。

【0016】(1) N置換マレイミドまたは(2) アクリル酸若しくはメタクリル酸と共重合可能な他の不飽和単量体(3)をA成分の共重合樹脂のモノマー成分として使用してもよい。このような不飽和単量体としては、不飽和脂肪酸エステル、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物等がある。

【0017】上記不飽和脂肪酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等のアクリル酸アルキルエステル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-8-イル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸ノルボルニル等のアクリル酸シクロアルキルエステル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル等のアクリル酸芳香族エステル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のメタクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸トリシクロ

[5.2.1.0^{2,6}]デカ-8-イル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸ノルボルニル等のメタクリル酸シクロアルキルエステル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル等のメタクリル酸芳香族エステル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル等のメタクリル酸エステルなどがある。

【0018】前記芳香族ビニル化合物としては、スチレン又は α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン等の α -置換スチレン、クロロスチレン、ビニルトルエン、 t -ブチルスチレン等の核置換スチレンなどがある。

【0019】シアン化ビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等がある。

【0020】(1) N置換マレイミド、(2) アクリル酸またはメタクリル酸および(3) 他の不飽和単量体は、これらの総量を基準としてそれぞれ、20~70重量%、5~30重量%及び0~50重量%の割合で全体が100重量%になるように使用することが好ましい。

(1) N置換マレイミドが少なすぎると得られるコーティング膜の耐熱性が不十分となる傾向があり、逆に多すぎると密着性やコーティング性に不都合を生じる傾向が

と、得られる硬化物の耐熱性、耐傷性が不十分となる傾向があり、逆に多すぎるとコーティング性や硬化物の耐薬品性が低下する傾向がある。(3) 他の不飽和単量体が多すぎると本発明の効果が不十分となりやすい。

【0021】これらの(1) N置換マレイミド、(2) アクリル酸またはメタクリル酸および(3) 他の不飽和単量体を共重合するにあたっては、ラジカル重合やイオン重合等の公知の方法を使用できる。例えば、重合開始剤の存在下で塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の方法で製造することができる。

【0022】上記重合開始剤としては例えば、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、ジ- t -ブチルペルオキシヘキサヒドロフタレート、 t -ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、1,1-ジ- t -ブチルペルオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール等の有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサノ-1-カルボニトリル、アゾジベンゾイル等のアゾ化合物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムに代表される水溶性触媒及び過酸化物あるいは過硫酸塩と還元剤の組み合わせによるレドックス触媒等、通常のラジカル重合に使用できるものはいずれも使用することができる。重合触媒は前記モノマーの総量に対して0.01~10重量%の範囲で使用するのが好ましい。

【0023】また、重合調節剤としてメルカプタン系化合物、チオグリコール、四臭化炭素、 α -メチルスチレンダイマー等が分子量調節のために必要に応じて添加することができる。

【0024】重合温度は0~200℃の範囲で選択するのが好ましく、特に50~120℃であるのが好ましい。

【0025】溶液重合における溶媒としては、通常のラジカル重合に使用される溶媒が使用できる。具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノール等のケトン系溶剤；ジエチルエーテル、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル系溶剤；酢酸エチル、酢酸- n -プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸- n -ブチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセタート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート、プロピ

チロラクトン等のエステル系溶剤；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド系溶剤などが挙げられる。これらの溶剤のうち、エステル系溶剤及びケトン系溶剤が好ましく、単独で、または、2種類以上を混合して使用することができる。なお、通常、コーティング用樹脂組成物として用いる場合は溶剤を含有しているので同じ溶剤を用いて溶液重合法によって重合するのが好ましいが、重合体製造後メタノール再沈法等の方法によりポリマを単離し、他の溶剤に溶解して使用に供することも可能である。

【0026】本発明におけるB成分である分子内にエポキシ基を2以上有するエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂、ビスフェノールA型固型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラックエポキシ樹脂、クレゾールノボラックエポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂、グリシジリアミン系エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂などがあるが、耐熱性及び密着性の点からフェノールノボラックエポキシ樹脂およびクレゾールノボラックエポキシ樹脂が特に好ましい。

【0027】本発明におけるC成分である第三級アミン化合物としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジメチルプロピルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルジメチルアミン、ベンジルジエチルアミン、ピリジン、トリエタノールアミン、N, N'-ジメチルエタノールアミン、N, N'-ジエチルエタノールアミン、2, 4, 6-トリス-(ジメチルアミノ)メチル)フェノール等がある。なかでも、炭素数5~20第三級アミン化合物が加熱硬化時に揮散しにくく、しかも硬化促進剤としての活性が高いことから好ましい。

【0028】本発明のコーティング用樹脂組成物には、必要に応じて、A成分、B成分およびC成分以外にも種々の成分(D成分)を使用することができる。D成分として多価カルボン酸無水物および多価カルボン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を使用することが、耐熱性、耐傷性向上の点から好ましい。

【0029】上記多価カルボン酸無水物としては、無水イタコン酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水シトラコン酸、無水ドデセニルコハク酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水メチルヘキサヒドロフタル酸、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸等の脂肪族ジカルボン酸無水物；シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物等の脂肪族多価カルボン酸二無水物；無水フタル酸、無水トリメット酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ジフェニ

ルボン酸無水物；エチレングリコールビストリメリテート、グリセリントリストリメリテート等のエステル基含有酸無水物などを挙げることができる。また上記多価カルボン酸としては、イタコン酸、マレイン酸、コハク酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、シクロペンタンテトラカルボン酸等の脂肪族多価カルボン酸；フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸等の芳香族多価カルボン酸などを挙げることができる。

【0030】上記多価カルボン酸無水物および多価カルボン酸は1種類のみで用いても、2種類以上を組み合わせてもよい。耐熱性の点から芳香族多価カルボン酸無水物および芳香族多価カルボン酸は耐熱性の点から好ましく、耐熱性と溶剤に対する溶解性のバランスの点から無水トリメリット酸が特に好ましい。

【0031】本発明の組成物において、A成分の共重合樹脂100重量部に対してB成分のエポキシ樹脂30~300重量部を配合することが好ましい。B成分のエポキシ樹脂が少な過ぎると耐薬品性が不十分となる傾向があり、多過ぎる場合は密着性が低下する傾向がある。C成分の第三級アミン化合物は、B成分のエポキシ樹脂100重量部に対して0.01~10重量部使用するのが好ましく、特に0.1~5重量部使用するのが好ましい。C成分の第三級アミン化合物が少な過ぎると低温で硬化しにくくなる傾向があり、多過ぎる場合は塗膜の高度、耐熱性が低下する傾向がある。前記D成分のうち多価カルボン酸無水物または多価カルボン酸は、A成分である共重合樹脂100重量部に対して0~50重量部の範囲で使用することが好ましい。多価カルボン酸無水物または多価カルボン酸が多すぎるとコーティング性、耐薬品性等が低下する傾向がある。使用の効果を発揮させるためには5重量部以上使用することが好ましい。

【0032】また、本発明の組成物の密着性を向上させるために、この組成物にカップリング剤を添加することができる。カップリング剤としては、官能性シランカップリング剤が好ましくビニル基、メタクリロイル基、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、イソシアネート基、エポキシ基等の反応性置換基を有するシランカップリング剤、具体的にはビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられ、特にエポキシ基を有するシランカップリング剤が接着性、耐溶剤性等に優れているため好ましい。これらの官能性シランカップリング剤は、1種類のみで用いても、2種類以上を組み合わせても良い。官能性シランカップリング剤の使用量は、A成分の共重合樹脂とB成分のエポキシ樹脂との合計量を100重量部と

と耐薬品性等が低下する傾向がある。また、使用の効果を発揮させるためには0.1重量部以上使用することが好ましい。

【0033】本発明の組成物は、通常、溶剤に溶解して塗布し、加熱硬化させることによって塗膜を形成させることができる。溶剤としては、本発明の組成物を溶解し、かつこれらの成分と反応しないものであれば、特に限定されるものではない。具体的には、本発明のA成分である共重合樹脂を、溶液重合させる際の溶媒として例示した溶剤が挙げられる。これらの溶剤のうちエステル系溶剤及びケトン系溶剤が好ましく、単独でまたは2種類以上を混合して使用することができる。

【0034】本発明の組成物を溶剤に溶解して、組成物溶液を調整する方法は特に限定されるものではなく、全成分を同時に溶剤に溶解して組成物溶液を調整してもよく、必要に応じて各成分を適宜2つ以上の溶液としておいて、使用時にこれらを混合して組成物溶液としてもよい。このようにして組成物溶液を調整する場合の溶剤の使用量は、塗布に供せられる最終的な組成物溶液全量のうちの50～95重量%とすることが好ましい。50重量%未満では固形分濃度が高すぎて塗膜のレベリング性が低下したり、塗膜の透明性が低下したりする場合があります。一方95重量%を超える場合は固形分濃度が低すぎて塗膜の耐薬品性等が不十分となる場合がある。また、本発明の組成物には必要に応じて、一般のエポキシ樹脂の硬化に使用される硬化促進剤、酸化防止剤や紫外線吸収剤等の安定剤等を透明性を損なわない程度に添加してもよい。

【0035】本発明の組成物溶液を塗布する方法は特に制限されず、浸漬法、スプレー法、ロールコート法、回転塗布法等の他、スクリーン印刷、オフセット印刷等の印刷による塗布法などがある。本発明の組成物の加熱硬化条件は組成物の各成分の具体的種類、配合割合等によって適宜選択されるが、通常、50～300℃で0.1～10時間、好ましくは100～250℃で1～5時間程度である。

【0036】本発明の組成物により形成されるコーティング膜はガラス、金属、プラスチック等の種々の材料に対して優れた密着性を示し、平滑、強靱で耐光性、耐熱性、耐水性、耐溶剤性、透明性に優れているため、各種物品のコーティング膜として有用である。特にカラーフィルタ保護膜として、ゼラチン、グリユー、ポリビニルアルコール、アクリル系樹脂等の種々のバインダー樹脂を染料による染色や、顔料分散によって着色して得られる種々のカラーフィルタの表面保護層、防染保護層として有用である。カラーフィルタ保護膜として用いる場合は加熱硬化後の膜厚が0.05～30μm、好ましくは0.1～10μm程度となるように、適宜、塗布して用いることができる。

耐熱性等の全ての要求特性を満足させるものはなかったが、本発明における組成物は、特定の構造の化合物を組み合わせるにより、これらの各要求特性をバランス良く満足させることができる。これだけでなく、本発明における組成物は、優れた低温硬化性を示す、例えば、170℃以下の硬化温度でも十分に優れた特性を示す。特に、第三級アミンは、他の硬化促進剤、例えば、ホスフィン類、イミダゾール類、よりも低温硬化性において優れている。

【0038】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。

実施例1

攪拌機、温度計、窒素導入管、還流冷却器、滴下ロートの備わった1lフラスコにセロソルブアセテート（アセトキシエトキシエタン）100重量部を仕込みフラスコ内を窒素置換した。N-フェニルマレイミド75重量部、メタクリル酸30重量部、メタクリル酸メチル45重量部、アゾビスイソブチロニトリル0.6重量部をセロソルブアセテート350重量部に溶解し、前述の1lフラスコに窒素気流中80℃で3時間かけて滴下した。さらに80℃で5時間攪拌した後、120℃に昇温して2時間保った。得られた共重合樹脂溶液は粘度が43ポアズ（25℃）であり、不揮発分が25.4重量%（180℃、1h、JIS C-2103に準拠）、酸価32.5（mg KOH/g）であった。

【0039】この共重合樹脂溶液400重量部にクレゾールノボラックエポキシ樹脂〔EOCN-102S；日本化薬（株）商品名、エポキシ当量214（g/eq）、軟化点75℃〕50重量部、無水トリメリット酸10重量部、ベンジルジメチルアミン1.0重量部、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン〔SH-6040；東レ・ダウコーニング・シリコン（株）商品名〕1.6重量部、セロソルブアセテート375重量部を加えて室温で均一に混合、溶解させた。得られた溶液は粘度が57センチポアズ（25℃）であり、不揮発分20.2重量%（180℃、1h）であった。

【0040】この溶液を、孔径0.2μmのメンブランフィルタで濾過した後、スピコーターを用いてガラス板（ダウコーニング社 7059材、無アルカリガラス）上に回転数1,000rpmで回転塗布した。塗布後ガラス板を160℃の恒温槽にて1時間加熱処理し、塗膜を硬化させた。得られた塗膜の表面は極めて平滑であり、ピンホール等は全く見られなかった。触針式膜厚計〔Surfcom；東京精密（株）商品名〕によって測定した膜厚は2.0μmであった。

【0041】このようにして作製した塗膜について以下の試験を行った。塗膜のガラス板との密着性を調べるた

00)を行なった。その結果、残存数100/100であり、剥離は全く見られなかった。

【0042】次に塗膜の400nm~800nmにおける吸収スペクトルを塗布したものと同一ガラス板をリファレンスとして測定したところ、光線透過率は全領域で90%以上であった。

【0043】また、この塗膜をつけたガラス板をプレッシャークッカーテスト(120℃、2気圧)10時間(以下、PCT処理という)、N-メチルピロリドン中に室温で30分浸漬(以下、NMP処理という)、5%水酸化ナトリウム水溶液(以下、NaOH処理という)に室温で30分浸漬及び250℃のキヤオープン中に1時間放置(以下、250℃処理という)の処理を別々に行い、各処理後で上記のゴバン目試験及び光線透過率の測定を行った。これらの結果を塗膜製造直後(硬化直後)の試験結果と比較したところ、いずれの場合も接着性や光線透過率は良好であった。なお、ゴバン目試験結果を表1に及び光線透過率試験結果を表2に示す。

【0044】実施例2

攪拌機、温度計、窒素導入管、還流冷却器、滴下ロートの備わった1リットルフラスコにセロソルブアセテート75重量部を仕込みフラスコ内を窒素置換した。N-フェニルマレイミド105重量部、メタクリル酸30重量部、メタクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカー8-イル45重量部、アゾビスイソブチロニトリル0.6重量部をセロソルブアセテート350重量部に溶解し、前述の1リットルフラスコに窒素気流中80℃で3時間かけて滴下した。さらに80℃で5時間攪拌した後、アゾビスイソブチロニトリル0.3重量部を加え、120℃に昇温して2時間保った。得られた共重合樹脂溶液は粘度が40ポアズ(25℃)であり、不揮発分が25.0重量%(180℃、1h)、酸価32.9(mg KOH/g)であった。

【0045】この共重合樹脂溶液400重量部にクレゾールノボラックエポキシ樹脂[EOCN-103S;日本化薬(株)、エポキシ当量218(g/eq)、軟化点85℃]100重量部、無水トリメリット酸20重量部、ベンジルジメチルアミン1.0重量部、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン[SH-6040;東レ・ダウコーニング・シリコン(株)商品名]2.2重量部、セロソルブアセテート500重量部を加えて室温で均一に混合、溶解させた。得られた溶液は粘度が42センチポアズ(25℃)、不揮発分(180℃、1h)21.5重量%であった。得られた溶液を実施例1と同様にガラス上に塗布、加熱硬化して、塗膜の各種特性試験を行った。ゴバン目試験結果を表1に及び光線透過率試験結果を表2に示す。

【0046】実施例3

攪拌機、温度計、窒素導入管、還流冷却器、滴下ロート

重量部を仕込みフラスコ内を窒素置換した。N-シクロヘキシルマレイミド90重量部、メタクリル酸30重量部、アクリル酸エチル30重量部、アゾビスイソブチロニトリル0.6重量部をセロソルブアセテート350重量部に溶解し、前述の1リットルフラスコに窒素気流中80℃で3時間かけて滴下した。さらに80℃で5時間攪拌した後、120℃に昇温して2時間保った。

【0047】得られた共重合樹脂溶液400重量部にクレゾールノボラックエポキシ樹脂[EOCN-102S;日本化薬(株)商品名]50重量部、無水トリメリット酸10重量部、ベンジルジメチルアミン0.5重量部、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン[SH-6040東レ・ダウコーニング・シリコン(株)商品名]1.6重量部、セロソルブアセテート375重量部を加えて室温で均一に混合、溶解させた。得られた溶液は粘度が71センチポアズ(25℃)、不揮発分20.6重量%(180℃、1h)であった。得られた溶液を、実施例1と同様にガラス上に塗布、加熱硬化して、塗膜の各種特性試験を行った。ゴバン目試験結果を表1に及び光線透過率試験結果を表2に示す。

【0048】比較例1

クレゾールノボラックエポキシ樹脂(日本化薬(株)EOCN-103S)10重量部、無水トリメリット酸3重量部、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(東レ・ダウコーニング・シリコン(株)SH-6040)0.1重量部、セロソルブアセテート40重量部を室温で均一に混合溶解し、得られた溶液を実施例1と同様にガラス板上に塗布、加熱硬化して、塗膜の各種特性試験を行った。ゴバン目試験結果を表1に及び光線透過率試験結果を表2に示す。

【0049】比較例2

実施例1において効果促進剤であるベンジルジメチルアミンを使用しないこと以外は、実施例1のとおりに行った。塗膜の各種特性試験を行った。ゴバン目試験結果を表1に及び光線透過率試験結果を表2に示す。

【0050】比較例3

ポリメタクリル酸グリシジル(ポリスチレン換算重量平均分子量約80,000)6g、無水トリメリット酸0.6g、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン[SH-6040;東レ・ダウコーニング・シリコン(株)商品名]0.3g、セロソルブアセテート35重量部を室温で均一に混合溶解し、得られた溶液を実施例1と同様にガラス上に塗布、加熱硬化して、塗膜の各種特性試験を行った。ゴバン目試験結果を表1に及び光線透過率試験結果を表2に示す。

【0051】比較例4

実施例1において効果促進剤であるベンジルジメチルアミンの代わりにトリフェニルホスフィンを使用したこと以外は、実施例1のとおりに行った。塗膜の各種特性試験

験結果を表2に示す。

【0052】

【表1】

表1 ゴバン目試験結果（残存数／100）					
	硬化直後	PCT 処理後	NMP 処理後	NaOH 処理後	250℃ 処理後
実施例1	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
実施例2	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
実施例3	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
比較例1	100/100	0/100	100/100	100/100	100/100
比較例2	100/100	10/100	100/100	50/100	100/100
比較例3	100/100	0/100	100/100	0/100	100/100
比較例4	100/100	0/100	100/100	30/100	100/100

【0053】

【表2】

表1 光線透過率試験結果（400～800nm）					
	硬化直後	PCT 処理後	NMP 処理後	NaOH 処理後	250℃ 処理後
実施例1	90%以上	90%以上	90%以上	90%以上	90%以上
実施例2	90%以上	90%以上	90%以上	90%以上	90%以上
実施例3	90%以上	90%以上	90%以上	90%以上	90%以上
比較例1	90%以上	90%以上	90%以上	80%	90%以上
比較例2	90%以上	90%以上	90%以上	80%	90%以上
比較例3	90%以上	90%以上	80%	50%以下	90%以上
比較例4	90%以上	90%以上	90%以上	80%	90%以上

【0054】比較例5

実施例1において効果促進剤であるベンジルジメチルアミンの代わりに2-エチル-4-メチルイミダゾールを使用したこと以外は、実施例1のとおり行い、塗膜の各種特性試験前の組成物溶液を得た。この組成物溶液は2-エチル-4-メチルイミダゾールが溶解しないため白濁していた。

【0055】実施例1～3及び比較例1～4で形成した

塗膜を使用し、さらに次の試験をした。

試験例

実施例1～3及び比較例1～4で形成した塗膜を250℃のギヤオープン中に1時間放置後、膜厚測定を行い、膜厚の減少率〔（試験後の膜厚／試験前の膜厚）×100%〕を計算した。この結果を表3に示す。

【表3】

表2 膜厚の減少率	
実施例1	0.5%
実施例2	0.6%
実施例3	0.8%
比較例1	5.0%
比較例2	3.0%
比較例3	7.5%
比較例4	2.5%

【0056】実施例 4

実施例 1～3 で調製した組成物溶液を用いてカラーフィルタ基材への適性を調べた。試験法としては一般的に知られている方法でカラーフィルタ基材を作製し、この基材上への塗布性と耐熱性を調べた。カラーフィルタ基材の作製はまず透明ガラス基板上にゼラチン-重クロム酸アンモニウム (10 : 1、重量比) の水溶液を乾燥後の

染色浴の組成

スミノール・ミリングレッド RS (住友化学 (株) 製)	2 g
酢酸	3 g
蒸留水	100 g

【0057】次に、このカラーフィルタ基材上に前記組成物溶液を 2,000 rpm で回転塗布し、180℃で 1 時間乾燥することにより保護層を形成した。このようにして作製された保護膜つきカラーフィルタ上に、インジウムチンオキサイド (ITO) を常法に従い蒸着した後、ホトリソグラフィーによりパターンニングした。この ITO のパターンを有するカラーフィルタを光学顕微鏡で詳細に観察したが、カラーフィルタや保護膜にシワやクラック等は全く認められず、カラーフィルタと保護膜との接着性、密着性も良好であった。

膜厚が 1 μm となるように回転塗布した後、80℃で 10 分間乾燥し、得られた塗膜に紫外線を照射した後、純水で現像することにより、染色基質層を得た。これを下記組成の赤色染色浴に浸漬し、水洗後、150℃で 30 分間乾燥することにより、赤色に染色されたカラーフィルタ基材を形成した。

【0058】

【発明の効果】請求項 1 または請求項 2 におけるコーティング用樹脂組成物は、低温硬化が可能で、しかもその組成物から形成される塗膜は、平滑であり、透明性、接着性、耐水性、耐薬品性、耐熱性、耐傷性等に極めて優れている。請求項 3 におけるカラーフィルタ保護膜用樹脂組成物は、請求項 1 または請求項 2 におけるコーティング用樹脂組成物を含有してなり、カラーフィルタ保護膜用として有用であり、前記樹脂組成物と同様の効果を有する。